

1 / 1 Order Patent

JAPANESE PATENT OFFICE



(19)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

06336558 A

(11) Publication number: 06336558 A
(43) Date of publication of application: 06.12.1994(51) Int. Cl C09C 3/12
A61K 7/02, C09C 1/00, C09C 3/10(21) Application number: 05127322
(22) Date of filing: 28.05.1993

(71) Applicant: KOSE CORP

(72) Inventor: SUZUKI KAZUHIRO
TACHIBANA KIYOMI

(54) COSMETIC

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a good-quality cosmetic having a treated powder of good and stable dispersibility in various liquids and of, e.g. water- and oil-repellent characteristics incorporated therein.

CONSTITUTION: A cosmetic having incorporated therein a treated powder obtained by treating a powder with a silane coupling agent having a

radical-polymerizable group and polymerizing the radical-polymerizable group with one or more radical-polymerizable monomers to form a polymer layer on the surface of the powder. When the powder is dispersed in a hydrophilic liquid, hydrophilic monomer(s) is used as the radical-polymerizable monomer(s); when dispersed in a lipophilic liquid, lipophilic monomer(s) is used. The use of a perfluorinated monomer can impart water- and oil-repellency to the treated powder.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-336558

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 C 3/12	PCH			
A 61 K 7/02		P 9051-4C		
C 09 C 1/00	PAA			
3/10	PBX			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-127322	(71)出願人	000145862 株式会社コーセー 東京都中央区日本橋3丁目6番2号
(22)出願日	平成5年(1993)5月28日	(72)発明者	鈴木 一弘 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(72)発明者	橋 清美 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(74)代理人	弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

【目的】各種の液体に対し良好かつ安定な分散性を有し、かつ撥水、撥油性などの特性を有する処理粉体を配合した品質の良い化粧料提供する。

【構成】粉体をラジカル重合性基を有するシランカップリング剤で処理した後、該ラジカル重合性基に一種又は二種以上のラジカル重合性単量体を重合させることにより粉体表面に重合体層を形成してなる処理粉体を配合した化粧料である。粉体を親水性液体に分散させる場合はラジカル重合性単量体として親水性単量体を用い、親油性液体に分散させる場合は親油性単量体を用いる。また、パーフルオロ基を有する単量体を用いると、処理粉体に撥水、撥油性を付与できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ラジカル重合性基をもつシランカップリング剤で処理した後、該ラジカル重合性基に一種又は二種以上のラジカル重合性単量体を重合させてなる、表面に重合体層を有する処理粉体を配合することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面に重合体層を有する処理粉体を配合してなる化粧料に関し、更に詳しくは各種液体に対して分散性が良好な処理粉体を配合してなる化粧料に関する。また、撥水、撥油性等の特性を付与した処理粉体を配合してなる化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧料には、酸化チタン、タルク、マイカ、有機粉末、顔料等の種々の粉体が配合される。これら粉体は各種の液体に分散させて用いる場合も多い。しかし、粉体をそのまま液体に分散させたのでは分散安定性に欠けるので、従来から種々の手段が試みられている。例えば、粉体を電解質と共に水に分散させる方法、粉体を界面活性剤と共に水に分散させる方法、親油化した粉体を油に分散させる方法、親油化した粉体を界面活性剤と共に水に分散させる方法、粉体を微粒子化して水や油に分散させる方法などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来法においては、例えば界面活性剤を使用する分散方法は、界面活性剤が肌を刺激したり、べたつき感があつたり、耐水性を低下させたりするので、化粧料の観点からは好ましくなく、また他の分散方法も、ケーキングし易かつたり、凝集しやすかつたり、経時的安定性が劣つたりして、必ずしも好結果は得られていない。本発明は、化粧料に配合する粉体について、界面活性剤を用いなくても、また電解質が配合されても、各種の分散媒に対応して良好に分散できる処理粉体を提供し、それを配合することによって、高品位の化粧料を提供することを目的とする。

【0004】

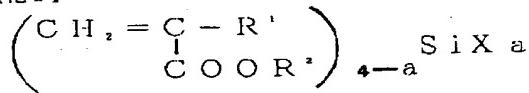
【課題を解決するための手段】本発明者らは、化粧料用粉体について、これらを液体に分散させる方法に関し種々検討した結果、粉体表面に重合体層を形成させることによって、粉体同士の接近を阻害し、もって安定な分散が行えることに注目し本発明を完成した。また上記の重合体層を撥水、撥油性などの特性を持つ重合体で形成させて、処理粉体にこれらの特性を付与して化粧料に配合することを見い出し本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、ラジカル重合性基をもつシランカップリング剤で処理した後、該ラジカル重合性基に一種又は二種以上のラジカル重合性単量体を重合させてなる、表面に重合体層を有する処理粉体を配合することを特徴とする化粧料である。

【0006】本発明について更に詳しく説明する。本発明における処理粉体は、まず粉体の表面にラジカル重合性基をもつシランカップリング剤を結合させ、次いでラジカル重合性単量体で処理して上記のラジカル重合性基にラジカル重合性単量体を重合させることにより調製する。この処理粉体の表面には重合体層が形成されている。この処理粉体の調製について更に説明する。まず粉体をラジカル重合性基をもつシランカップリング剤で処理する。本発明で使用するラジカル重合性基をもつシランカップリング剤は、下記の一般式(1)で示される。

【0007】

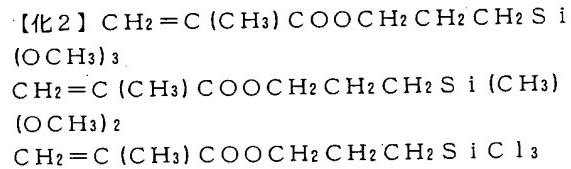
【化1】



【0008】〔式中、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数1～8の2価の炭化水素基、Xはハロゲン元素、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数1～3のアルキル基(但し、Xが全てアルキル基の場合を除く)、aは1、2又は3を表す。〕

このシランカップリング剤を例示すると次の如きものである。

【0009】



【0010】このラジカル重合性基をもつシランカップリング剤で粉体を処理するには、粉体の処理方法としてそれ自体公知の方法で行うことができる。すなわち、粉体を攪拌しながら、シランカップリング剤をスプレー等で均一に直接添加する方法、粉体を適切な溶媒でスラリー状となし、これにシランカップリング剤もしくはその溶液を添加する方法などで行うことができる。この時の、シランカップリング剤の必要処理量は、〔粉体重量(g) × 粉体の比表面積(m²/g)〕/シランカップリング剤の最少被覆面積(m²/g)で算出できるが、これに限定されるものではない。斯くの如くして処理した粉体は、シランカップリング剤が結合し、表面にラジカル重合性基が存在する粉体となる。

【0011】次に、上記表面にラジカル重合性基が存在する粉体を、ラジカル重合性単量体で該ラジカル重合性基に重合反応させて、表面に重合体の高分子層を有する本発明の処理粉体を得る。このラジカル重合性単量体としては、基本的には処理粉体を分散させようとする分散媒が親水性液体の場合には主に親水性単量体を、また分散媒が親油性液体の場合には主に親油性単量体を用いる。そして、親油性単量体を用いた場合には、処理粉体

は分散性が良くなるばかりでなく、耐水性が付与される。また、処理粉体に撥水、撥油性を付与したい場合には、粉体表面で重合させる重合体として撥水、撥油性単量体を用いる。このようにラジカル重合性単量体の選択によって、処理粉体に分散安定性以外に種々の性質を付与することができ、したがって、この処理粉体を配合することによって化粧料に種々の性質を付与することができる。これらの単量体の選択は、化粧料の用途に応じ適宜行われ、特に限定されるものではない。

【0012】本発明で用いる親水性単量体としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリレート；末端がメチル基等のアルキル基で封鎖されたポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド；N-ビニルアセトアミド；N-ビニルビロリドン；グルコシリエチル(メタ)アクリレート等の糖誘導体；(メタ)アクリロキシヒドロキシプロビルトリメチルアミノウムクロライド、(メタ)アクリロキシヒドロキシプロビルトリエチルアンモニウムプロマイド等の(メタ)アクリル酸とトリアルキルアミンのエビハロヒドリン四級化合物から誘導される単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート又はジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸のアミン誘導体又は(メタ)アクリルアミドのアミン誘導体もしくはこれらを酸にて中和した中和物、ハロゲン化アルキルにて四級化した誘導体、ハロゲン化脂肪酸エステルにて四級化した誘導体、アルキル硫酸にて変性した誘導体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、スマール酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸；不飽和多塩基酸無水物とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのハーフエステル；アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；(メタ)アクリル酸のアミン誘導体又は(メタ)アクリルアミドのアミン誘導体をハロゲン化脂肪酸塩で変性することによって得られる両性単量体等が挙げられる。

【0013】また、親油性単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、スチロールと(メタ)アクリル酸とのエステル等の炭素数1～30の飽和又は不飽和の、直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル又はアリール(メタ)アクリレート、あるいはその水素元素の全て又は一部がハロゲン元素で置換された、ハロゲン化アルキル又はアリール(メタ)アクリレートやバーフルオロアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。また、一般的にマクロモノマーと総称されるものの中で、末端にラ

ジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン、ポリエステル等も親油性単量体として使用される。

【0014】また、撥水、撥油性単量体としては、(パ-1)フルオロアルキル(メタ)アクリレート等の(パ-1)フルオロ基を有する単量体等が挙げられる。これらの単量体を用いて粉体の表面に重合体層を形成した場合は、撥水、撥油性が付与された処理粉体が得られる。この処理粉体を配合した化粧料は、特に肌に塗布した時、汗や皮脂に対する分散性が良く、長時間凝集することのない、きれいな化粧膜を維持できる特性を有する。

【0015】また使用量は少量に限定されるが、重合鎖をより多く粉体表面にグラフトする目的から(ポリ)エチレングリコールのジ(メタ)アクリレートのような(ポリ)アルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル化糖類等も使用できる。上記単量体の内で、イオン性を有するアニオン性、カチオン性、両性の単量体は、イオン性単量体の形で重合しても、又、その前駆体の形で重合しその後にイオン性を付与してもどちらでもかまわない。

【0016】シランカップリング剤が結合した粉体表面のラジカル重合性基にラジカル重合性単量体を重合或いは共重合させるには、従来公知の方法が採用できるが、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤で処理した粉体を均一に分散できる溶媒中で、溶液重合させると良い結果が得られる。これによって、粉体表面に重合体層が形成される。

【0017】本発明における処理粉体の調製に用いる粉体としては、通常化粧料に使用されるものであれば、特に制限はされない。具体例としては、タルク、マイカ、カオリン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、無水ケイ酸、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、グンジョウ、コンジョウ、タル色素、天然色素、雲母チタン、酸化鉄雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、ナイロンパウダー、ウールパウダー、シリカパウダー、結晶セルロース等が挙げることができる。

【0018】本発明の処理粉体は、その表面に重合体層が存在するので、溶媒に分散させたとき、粉体同士の接近が阻害され、分散安定性が良くなる。したがって、界面活性剤を使用しなくても分散することができ、電解質が配合されていてもその分散は安定である。本発明における処理粉体の化粧料への配合量は0.1～9.9.9%である。

【0019】本発明の化粧料には、本発明の効果を損わない範囲で、前記処理粉体の他、通常の化粧料に用いられる水性成分、粉体、界面活性剤、油剤、保湿剤、アルコール類、pH調整剤、防腐剤、色素、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、香料、美容成分等を必要に応じて適宜配合することができる。

【0020】本発明の化粧料としては、例えば乳液、クリーム、化粧水、美容液、クレンジング、パック、洗浄料、ファンデーション、ほほ紅、アイシャドウ、口紅、マニキュア等が挙げられる。これら化粧料は、常法に従つて製造することができる。

【0021】

【実施例】以下に、参考例として本発明で用いる処理粉体を、また、実施例として該処理粉体を配合した化粧料を、比較例として該処理粉体を配合しないものを示し、本発明を更に詳しく説明する。

参考例1. 酸化チタン〔チタンCR-50(石原産業社製)〕100gをメチルアルコール200gに分散させ、さらにビーズミル処理を行って酸化チタンの分散液を得た。この分散液に、次式、

【0022】

【化3】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0023】示されるラジカル重合性基を有するシランカップリング剤10gを添加し、常圧下で3時間還流させた。その後メチルアルコールを留去させ、さらに110℃で5分間乾燥した。得られた粉体をトルエン300gに分散しビーズミル処理を行った後、窒素ガスをバーリングさせながら105℃で攪拌下、エチルアクリレート14g、メタクリル酸6g、アゾビスイソブチロニトリル0.8g及びトルエン200gからなる混合溶液を滴下し共重合反応を行なわせた。滴下後さらに2時間共重合させた後、放冷し、沈降する粉体を濾別した。このものをトルエンで3回洗浄し、残存するモノマーを除去した後、減圧乾燥して処理粉体Aを得た。

【0024】参考例2. 酸化チタン〔微粒子酸化チタンMT-500SA(ティカ社製)〕20gをメチルアルコール260gに分散し、さらに超音波分散を30分間行った。この分散液に、次式、

【0025】

【化4】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

ファンデーション(界面活性剤なし)

(処方)

- 1 処理粉体A
- 2 処理粉体D
- 3 処理粉体E
- 4 処理粉体F
- 5 処理粉体C
- 6 精製水
- 7 トリエタノールアミン
- 8 カルボキシビニルポリマー
- 9 メチルセルロース
- 10 精製水
- 11 トリエタノールアミン
- 12 ワセリン

【0026】示されるシランカップリング剤3gを添加し、常圧下で3時間還流させた後メチルアルコールを減圧留去し、105℃で10分間乾燥した。これをトルエン200g中に分散させ、超音波処理を行つたのち、次式、

【0027】

【化5】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{[OSi}(\text{CH}_3)_2]_{25}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

【0028】示されるシリコーンマクロモノマー4.

10 5g、メチルメタクリレート3.5g、n-ブチルメタクリレート1g、2-エチルヘキシルアクリレート1g及びt-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエート0.2gを添加し、窒素ガスをバーリングさせながら100℃で共重合を行つた。冷後、メチルアルコールを添加して沈澱物を濾別し、メチルアルコールで洗浄したのち乾燥して処理粉体Bを得た。

【0029】参考例3. 平均粒径5μmのタルク1.00gを、酢酸でpH4に調整した水250gに分散し、さらにビーズミルで20分間処理して分散液を得た。これに参考例1で使用したラジカル重合性基を有するシランカップリング剤を5%含む酢酸酸性水溶液100gを添加し、攪拌下で2時間反応させた。その後Ca(OH)₂で中和し、粉体を濾別し、ハイドロキノンを50ppm含有する水で水洗後、110℃で5分間乾燥した。上記処理したタルクをトルエン1Kgに超音波分散し、この分散液に、窒素ガスをバーリングさせながら、90℃で、エチルアクリレート12g、メタクリル酸6.2g、ヒドロキシプロピルアクリレート0.5g、アゾビスイソブチロニトリル0.5g及びトルエン200gからなる溶液を滴下し共重合を行つた。沈澱物を濾取し、トルエン洗浄を3回行い、乾燥し、処理粉体Cを得た。

【0030】参考例4、5、6. 参考例1と同条件で、ベンガラ、黄酸化鉄及び黒酸化鉄をそれぞれ処理し、処理粉体D、E及びFを得た。

【0031】実施例1.

(重量%)

8.0
0.28
1.25
0.08
4.0
2.2.0
1.5
0.4
0.08
40.0
0.05
0.2

7		8
1 3	ジメチルポリシロキサン (10 c s)	0. 4
1 4	トリエタノールアミン	0. 35
1 5	ジブロビレングリコール	8. 0
1 6	防腐剤	適量
1 7	精製水	残量

【0032】(製法)

I. 1~6を混合し、ロールミルで処理した後、7を添加した。

II. 8~11を70℃で均一混合した。

III. 12と13を70℃で均一混合した。

IV. IIIをIIに強攪拌下で添加した後、14~16を添加し、冷却した。

* V. IVにIと17を添加して製品とした。

斯くして得られた実施例1のファンデーションは、各粉体の分散が良好で、カルボキシビニルポリマーのような高分子電解質が存在しても粉体凝集を起こさないものであつた。また、皮膚刺激もないものであった。

【0033】比較例1.

*

ファンデーション (界面活性剤なし)
(处方)

		(重量%)
1	酸化チタン [チタンCR-50 (石原産業社製)]	8. 0
2	ベンガラ	0. 28
3	黄酸化鉄	1. 25
4	黒酸化鉄	0. 08
5	タルク	4. 0
6	精製水	22. 0
7	トリエタノールアミン	1. 5
8	カルボキシビニルポリマー	0. 4
9	メチルセルロース	0. 08
10	精製水	40. 0
11	トリエタノールアミン	0. 05
12	ワセリン	0. 2
13	ジメチルポリシロキサン (10 c s)	0. 4
14	トリエタノールアミン	0. 35
15	ジブロビレングリコール	8. 0
16	防腐剤	適量
17	精製水	残量

【0034】(製法) 実施例1と同じ。比較例1のファンデーションは、工程IVの時点で粉体の凝集が発生し

※た。

【0035】実施例2.

日焼止め乳液

		(重量%)
1	処理粉体B	5. 0
2	オクタメチルシクロテトラシロキサン	7. 0
3	メチルポリシロキサン混合物 [KSG-17 (信越化学工業社製)]	1. 0
4	ジメチルポリシロキサン [KE-76BS (信越化学工業社製)]	0. 6
5	ジメチコンコポリオール (HLB 4. 5)	1. 2
6	メチルフェニルポリシロキサン	1. 5
7	紫外線吸収剤	3. 0
8	エチルアルコール	20. 0
9	精製水	残量

【0036】(製法)

I. 1~7を混合し、ロールミル処理した。

II. 8と9を混合した。

III. IにIIを添加しつつ強攪拌し、W/O型の乳液と

なし、製品を得た。

斯くして得られた実施例2の日焼止め乳液は、微粒子酸化チタンの分散が非常に良好で経時的な凝集も観察されない優れたものであった。

【0037】比較例2.

日焼止め乳液		(重量%)
(処方)		
1	シリコン処理微粒子酸化チタン*	5.0
2	オクタメチルシクロテトラシロキサン	7.0
3	メチルポリシロキサン混合物 〔KSG-17(信越化学工業社製)〕	1.0
4	ジメチルポリシロキサン 〔KE-76BS(信越化学工業製)〕	0.6
5	ジメチコンコーポリオール(HLB 4.5)	1.2
6	メチルフェニルポリシロキサン	1.5
7	紫外線吸収剤	3.0
8	エチルアルコール	20.0
9	精製水	残量

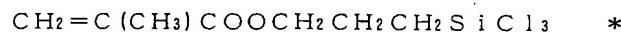
*シリコン処理微粒子酸化チタン：酸化チタン〔微粒子酸化チタンMT-500SA(ティカ社製)〕20gをイソプロピルアルコール40gに分散し、さらに超音波分散を30分間行ない、この分散液にメチルハイドロジエンポリシロキサン0.4gを添加し、常圧下でイソブロピルアルコールを加熱留去させ、さらに120℃で1時間、混合攪拌して得た。

【0038】(製法) 実施例2と同じ製法で製造した。かくして得られた比較例2の日焼け止め乳液は、経時的に酸化チタンの軟凝聚物が観察された。

【0039】参考例7. 酸化チタン(ルチル型；一次粒径0.25μm)50g、マイカ50g、タルク50g及び着色顔料10gをヘンシェルミキサーで均一に混合した後、150℃、2mmHgの条件下で6時間乾燥を行った。この混合物100gを脱水ビリジン200g中に超音波分散した。この分散液を攪拌しつつ、次式、

【0040】

【化6】



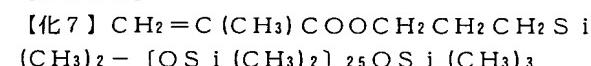
二層型リキッドファンデーション	
(処方)	(重量%)
1 处理粉体G	11.0
2 1.3-ブチレングリコール	12.0
3 エチルアルコール	3.0
4 無水ケイ酸	0.2
5 ジプロピレングリコール	5.0
6 防腐剤	適量
7 精製水	残量

【0045】(製法)

- I. 1~3を混合し、ロールミル処理した。
 - II. 4~7を均一混合した。
 - III. IをIIに添加し、均一混合して製品とした。
- この実施例3の二層型リキッドファンデーションは、振とう時の粉体分散が非常に容易で、分散する粉体も微細で、汗や皮脂による肌上の凝集や色沈みがなく、安定性も高い、優れたものであった。

*【0041】で示されるラジカル重合性基を有するシリカカップリング剤4g及びモノメチルハイドロキノン100ppmを含む脱水ビリジン36gの混合溶液を滴下した。その後、ハイドロキノン100ppmを含む水で粉体の洗浄を数回行い、濾別後105℃で5分間乾燥を行った。この粉体50gをメチルイソブチルケトン100g中に分散し、この分散液に、次式、

【0042】



【0043】で示されるシリコーンマクロモノマー0.5g、メチルメタクリレート1g、バーフルオロメチルメタクリレート1g、メチルイソブチルケトン25g及びアゾビスイソブチロニトリル0.2gの混合物を攪拌下、窒素ガスをバーピングさせながら100℃の条件下で滴下した。冷後、メチルアルコールを注入して粉体を3回洗浄し乾燥後処理粉体Gを得た。

【0044】実施例3.

(処方)	(重量%)
1 处理粉体G	11.0
2 1.3-ブチレングリコール	12.0
3 エチルアルコール	3.0
4 無水ケイ酸	0.2
5 ジプロピレングリコール	5.0
6 防腐剤	適量
7 精製水	残量

【0046】比較例3

実施例3の処理粉体Gの代りに酸化チタン50g、マイカ50g、タルク50g、着色顔料10gの混合粉碎物11重量%を使用した以外は実施例3と同様にして二層型リキッドファンデーションを製造した。比較例3の二層型リキッドファンデーションは、振とう時の粉体分散が困難で、特に長時間の放置でその傾向が激しい。また、分散する粉体も粗大であった。

II

【0047】参考例8. 酸化チタン〔チタンP-25(日本エロジール社製)〕50gをpH4の酢酸酸性水溶液450gにビーズミルを用いて分散した。この分散液に、参考例1で用いたラジカル重合性基を含むシランカップリング剤4gをpH4の酢酸酸性水溶液396gに溶解したものを添加し、2時間放置後、アンモニア水を用いてpH6に調整した。凝集、沈降する粉体を取り、水洗後105℃で5分間乾燥を行った。この粉体40gをベンゼン200gにビーズミルを用いて分散*

日焼け止め化粧水

(処方)

- 1 処理粉体H
- 2 ジプロピレングリコール
- 3 エチルアルコール
- 4 クエン酸
- 5 クエン酸ナトリウム
- 6 色素
- 7 ポリエチレングリコール($n=20000$)
- 8 アンモニア水
- 9 精製水

【0049】(製法)

I. 1~3及び9を均一混合し、コロイドミル処理を2回行い、8を添加し、さらにコロイドミル処理を2回行った。

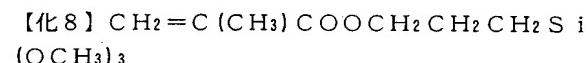
II. Iに4~7を添加して、製品を得た。

※

- 1 酸化チタン(ルチル型)
- 2 酸化チタン(アナターゼ型)
- 3 ベンガラ
- 4 黄酸化鉄
- 5 アンバー
- 6 黒酸化鉄
- 7 マイカ
- 8 タルク

を、pHの酢酸酸性水溶液210gとメチルアルコール100gとの混合溶液に、ビーズミルを用いて分散し、この分散液に、次式、

【0051】



【0052】で示されるラジカル重合性基を含むシランカップリング剤15g、pH4の酢酸酸性水溶液685g及びメチルアルコール300gを混合し2時間攪拌したものに加え、均一に混合攪拌したのち、沈殿を濾取り、一回水洗風乾後、105℃で5分間乾燥を行った。得られた粉体30gを、ベンゼン200gに超音波分散した。この分散液に、アクリル酸10g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1g、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル0.2g及びベンゼン70gの混合溶液を加えて、耐圧容器に入れ、攪拌しつつ、5℃

(7)

12

*し、アクリル酸32g、トリメチロールプロパントリメタクリレート2.8g、アゾビスイソブチロニトリル0.5g及びベンゼン70gの混合物を加え、窒素ガス中で5Kg/cm²の圧力下で80℃、12時間重合反応を行った。反応後、ベンゼンを揮散して得られる白色粉体をエチルアルコールで洗浄したのち、乾燥して処理粉体Hを得た。

【0048】実施例4.

	(重量%)
1	2.0
2	10.0
3	5.0
4	0.1
5	0.15
6	0.15
7	0.1
8	0.08
9	残量

※この実施例4の日焼け止め化粧水は、粉体の分散が非常に良好で、透明性も高く、紫外線カット効果に優れたものであった。

【0050】参考例9.

	(重量%)
1	42.0
2	6.0
3	2.4
4	6.0
5	3.0
6	0.2
7	0.4
8	30.0

に保ちながら窒素ガスを10分間バブリングし、その後窒素ガスで5Kg/cm²に加圧し、80~82℃で6時間重合反応を行った。冷後、固形分を分取し、乾燥、粉碎後、ベンゼンで2回洗浄し、風乾して処理粉体Iを得た。

40 【0053】実施例5.

油中水型リキッドファンデーションの製造例

参考例9で得た処理粉体I 25gと精製水25gとを均一混合し、トリエタノールアミンを用いてpH7に調整した分散液50gに、1,3-ブチレングリコール10g、エチルアルコール5g、無水ケイ酸〔エロジール300(日本エロジール社製)〕0.1g、キサンタンガム0.05g及び精製水4.85gを加え水相をつくった。別に、ジメチルポリシロキサン〔KF-96A 6cs(信越化学工業社製)〕20g、ジメチコンコポリオール(HLB 4.5)3g及び部分架橋型シ

13

リコーン樹脂〔KSG-16(信越化学工業社製)〕7gを均一混合し油相をつくった。上記の水相を油相に添加しつつ、強攪拌し、油中水型リキッドファンデーション*

- 1 酸化チタン(ルチル型)
- 2 酸化チタン(アナターゼ型)
- 3 ベンガラ
- 4 黄酸化鉄
- 5 アンバー
- 6 黒酸化鉄
- 7 セリサイト
- 8 雲母チタン
- 9 タルク

を、メチルアルコール400g中にビーズミルを用いて分散し、これに次式

【0055】

〔化9〕 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0056】で示されるラジカル重合性基を含むシランカップリング剤12g及びメチルアルコール100gの溶解液を加え、メチルアルコール沸点で2時間還流したのち、メチルアルコールを留去し、さらに110℃で5分※

ファンデーション

(処方)

- 1 処理粉体J
- 2 球状ナイロン粉末
- 3 スクワラン
- 4 ペンタエリスリトールロジン酸エステル
- 5 ポリイソブチレン
- 6 ジメチルポリシロキサン(100cs)

(製法)

- I. 1、2を混合して粉碎した。
- II. 3~6を加熱しながら均一に混合した。
- III. IにIIを添加し、均一に混合した。
- IV. IIIを粉碎し、適量をプレス成型し、パウダーファンデーションとした。

実施例6のパウダーファンデーションは、肌に塗布した時汗や皮脂による色沈みがなく、また凝集や化粧くずれのない優れたものであった。

【0058】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の化粧料においては、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤で処理した後、該ラジカル重合性基に一種又は二種以

40 *ンを得た。この油中水型リキッドファンデーションは、安定性の高い、優れたものであった。

【0054】参考例10.

(重量%)

1 酸化チタン(ルチル型)	40.0
2 酸化チタン(アナターゼ型)	6.0
3 ベンガラ	2.5
4 黄酸化鉄	6.0
5 アンバー	3.0
6 黒酸化鉄	0.2
7 セリサイト	17.5
8 雲母チタン	2.0
9 タルク	22.8

※間乾燥を行なった。得られた粉体をメチルイソブチルケトン200gに分散し、これにバーフルオロアルキル($C=3 \sim 8$)メタクリレート8g、N-ビニルビロリドン1.2g、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル0.75g、メチルイソブチルケトン50gの混合溶液を100℃で窒素ガスをバーリングしつつ滴下した。滴下終了後さらに110℃で2時間反応を行ない、その後粉体を3回メチルアルコール洗浄し処理粉体Jを得た。

【0057】実施例6.

(重量%)

1 処理粉体J	83.0
2 球状ナイロン粉末	2.0
3 スクワラン	10.0
4 ペンタエリスリトールロジン酸エステル	2.0
5 ポリイソブチレン	2.0
6 ジメチルポリシロキサン(100cs)	1.0

上のラジカル重合性単量体を重合させその表面に重合体層を形成させた処理粉体を配合したので、界面活性剤等の分散剤を使用しなくても、各種の化粧料中に粉体を安定に分散させることができ、界面活性剤による刺激やべたつきのない良品質の化粧料を得ることができる。この分散性は電解質が存在していても安定である。また、ラジカル重合性単量体として、親油性単量体を用いた場合は、処理粉体に耐水性を付与することができ、バーフルオロ基を有する単量体を用いた場合は処理粉体に撥水、撥油性を付与することができるので、これらの処理粉体を選択配合することによって、処理粉体の特性を生かした化粧料を得ることができる。

40